

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2002064276 A

PUBN-DATE: February 28, 2002

NAME

COUNTRY

TAKEUCHI, MASAHIKO

N/A

MIZUUCHI, KAZUHIKO

N/A

KAWASATO, HIRONOBU

N/A

NAME

COUNTRY

NIPPON STEEL CHEM CO LTD

N/A

APPL-NO: JP2000251055

APPL-DATE: August 22, 2000

INT-CL (IPC): H05K003/46, C08F290/06 , C08F299/02 , C08G059/17 ,
C08K003/36
H05K001/03 , C08K005/00 , C08L063/00 , C08L063/10 , H01B003/40 ,

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermosetting or photosetting resin the composition of which gives a highly reliable hardened objects, with less cracks and which is useful as the peripheral material of electronic parts such as a semiconductor element by a build-up method, as a material for multilayer printed wiring board, for example, from high heat property and fine workability.

SOLUTION: A photosetting or thermosetting resin composition for forming

resin insulating layer in a printed wiring board includes 0.01 to 5 weight % of inorganic filler, such as silica sol whose average particle diameter is 5 nm to 0.5 μm with respect to 100 weight % of resin forming component including an optical or thermal polymer unsaturated compound.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

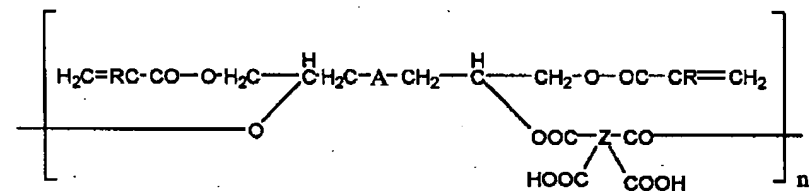
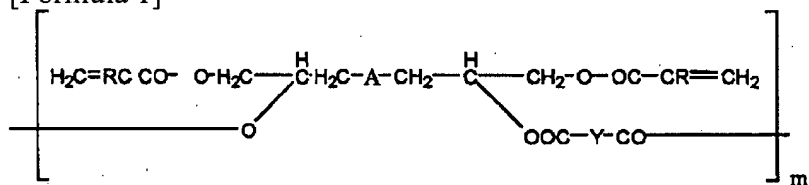
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

[Claim(s)]

[Claim 1] The light or the thermosetting resin constituent which is the light or the thermosetting resin constituent for resin insulation stratification of a printed wired board, and is characterized by carrying out 0.01-5 weight section content of the inorganic filler whose mean particle diameter is 5nm - 0.5 micrometers to the resin formation component 100 weight section.

[Claim 2] Light or a thermosetting resin constituent is the (A) following general formula (1).

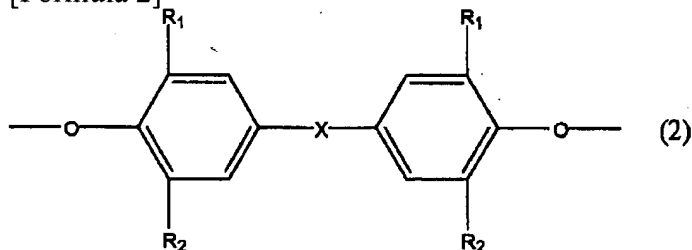
[Formula 1]



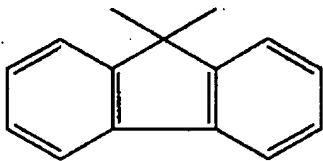
(1)

(However, R shows a hydrogen atom or a methyl group among a formula, and A shows the radical expressed with a formula (2).) The residue of Y and Z polyvalent carboxylic acid, or its acid anhydride is shown, and structural unit m:n is the rate of 0 / 100 - 100/0 in a mole ratio.

[Formula 2]



the inside of a formula, and R1 and R2 -- or [any of a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-5, and a halogen atom] -- being shown -- X -CO-, -SO2-, -C(CF3)2-, and - Si(CH3)2-, -CH2-, -C(CH3)2-, -O-, -S-, and [Formula 3] [however,]



or un-existing -- being shown -- a light according to claim 1 which contains the compound 0 - 50 weight sections which have the (B) epoxy group and (C) photopolymerization initiator or a sensitizer 0 - 10 weight sections to the photopolymerization nature unsaturated-compound 100 weight section shown, or a thermosetting resin constituent.

[Claim 3] A light according to claim 1 or the thermosetting resin constituent whose inorganic filler is a silica sol.

[Claim 4] The multilayer printed circuit board which made the hardened material of a light according to claim 1, 2, or 3 or a thermosetting resin constituent the resin insulating layer.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the multilayer printed circuit board which has the resin insulating layer formed from the light or the thermosetting resin constituent and the light, or the thermosetting resin constituent suitable for a resin insulation of a printed-circuit board.

[0002]

[Description of the Prior Art] In order to integrate an electronic device highly, multilayering of a printed circuit progresses, and much formation and many so-called build up methods of construction which carry out a laminating came to be adopted by turns in an insulating layer and a conductor layer as the miniaturization of electronic equipment progressed in recent years. And high dependability is increasingly required of the resin insulating material used here. Moreover, a surface protection and in order to protect the chip carried, the insulating layer for protection is prepared in a front face at a patchboard in many cases.

[0003] however, in using an organic resin insulating material in this multilayer-interconnection substrate the coefficient of thermal expansion of an organic resin insulating material -- passive components, such as active parts, such as a semiconductor device, and a capacitive element, a resistor, -- further The glass epoxy resin which an epoxy resin is infiltrated into the glass fabric which weaved in the nature sintered compact of an aluminum oxide, and the glass fiber, and is formed in it, Or if it is greatly different to a coefficient of thermal expansion with substrates, such as a silicon wafer, it originates in a difference of both coefficient of thermal expansion and big thermal stress arises this thermal stress -- a semiconductor device, a capacitive element, and wiring -- the crack, the crack, etc. occurred in the conductor etc. and it had the fault said that it becomes impossible to operate a semiconductor device etc. normally. [0004] By the way, making a resin insulating material contain a filler is known for many years, and also making the resinous principle which constitutes the resin insulating layer of a multilayer-interconnection substrate contain a filler is known. For example, although it is used in JP,9-148748,A in order to roughen a resin insulation front face for the improvement in the adhesion force with a resin insulation and wiring, this invention not only differs from the purpose, but a filler content is as large as 5 - 50 % of the weight, and it cannot demonstrate sufficient effectiveness in the reliability trial represented by the cold energy impact test in this case. Moreover, in JP,10-242650,A, although it is going to make reduction of the coefficient of thermal expansion of the insulating material by addition of a filler realize for the purpose of generating reduction of the crack in the reliability trial represented by the cold energy impact test, when a resin insulating layer is processed, it is difficult [it / a filler content is as large as 10 - 95 % of the weight also in this case, and] to obtain a fine pattern. Furthermore, in manufacture by the build up method of a multilayer-interconnection substrate etc., although wet plating and dry plating are known, the former approach needs to prepare irregularity, and has the problem of being difficult for use in a RF band field, and dry plating is being liked.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the purpose of this invention aims at offering the light which gives the hardening film which was excellent in dependability in the reliability trial of the substrate represented by the cold energy impact test as a resin constituent for the resin insulation stratification of a patchboard, or a thermosetting resin constituent. Moreover, this invention is to offer the resin constituent which can be processed into a fine pattern. furthermore, the resin hardened material which this invention excelled [hardened material] in thermal resistance and solvent resistance, and was further suitable as a layer insulation layer of a multilayer printed circuit board -- offer -- it

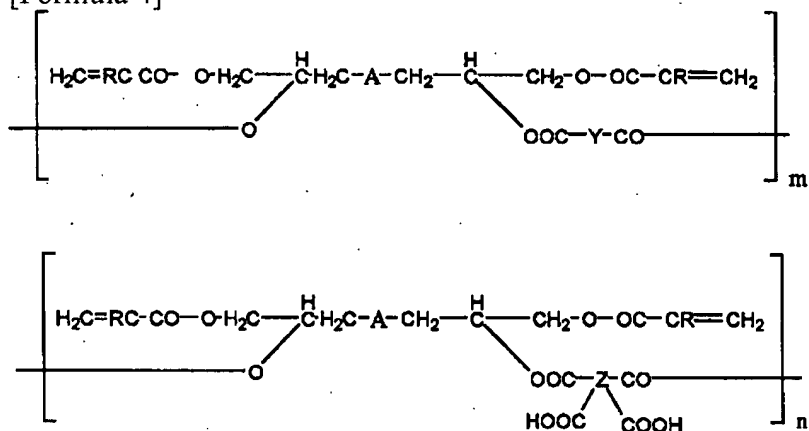
aims at things.

[0006]

[Means for Solving the Problem] this invention persons came to complete a header and this invention for especially the thing made for resin to contain the detailed filler of the specific particle diameter range leading to the suppression effectiveness of the detailed crack at the time of being used as a resin insulating layer of a wiring substrate, as a result of examining the above-mentioned technical problem wholeheartedly.

[0007] This invention is the light or the thermosetting resin constituent for resin insulation stratification of a multilayer printed wiring board, and is the light or the thermosetting resin constituent characterized by carrying out 0.01-5 weight section content of the inorganic filler whose mean particle diameter is 5nm - 0.5 micrometers to the resin formation component 100 weight section. Moreover, for this invention, light or a thermosetting resin constituent is the (A) following general formula (1).

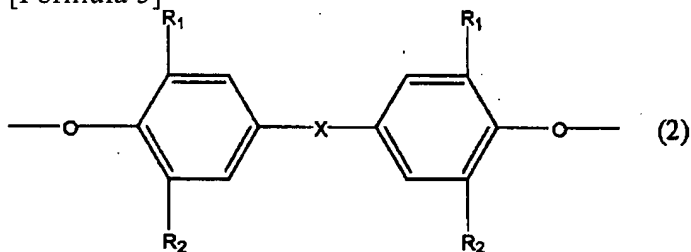
[Formula 4]



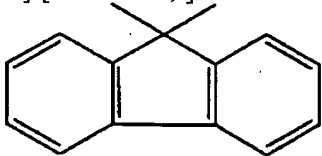
(1)

(However, R shows a hydrogen atom or a methyl group among a formula, and A shows the radical expressed with a formula (2).) The residue of Y and Z polyvalent carboxylic acid, or its acid anhydride is shown, and structural unit m:n is the rate of 0 / 100 - 100/0 in a mole ratio.

[Formula 5]



the inside of a formula, and R1 and R2 -- or [any of a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-5, and a halogen atom] -- being shown -- X -CO-, -SO2-, -C(CF3)2-, and - Si(CH3)2-, -CH2-, -C(CH3)2-, -O-, -S-, and [Formula 6] [however,]



or un-existing -- being shown -- it is an aforementioned light or the aforementioned thermosetting resin constituent which contains the compound 0 - 50 weight sections which have the (B) epoxy group and (C) photopolymerization

initiator or a sensitizer 0 - 10 weight sections to the photopolymerization nature unsaturated-compound 100 weight section shown. Furthermore, this invention is said light or the thermosetting resin constituent whose inorganic filler is a silica sol, and this invention is the multilayer printed circuit board which made the hardened material of said light or a thermosetting resin constituent the resin insulating layer.

[0008]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail. 0.01-5 weight section content of the filler whose mean particle diameter is 5nm - 0.5 micrometers is carried out to the resin formation component 100 weight section at the light of this invention, or a heat-curing mold resin constituent. A resin formation component is a component used as resin after hardening, and is calculated as the sum total of resin and a monomer (a curing agent is included). The initiator, the solvent, and the other additives other than a resin formation component and a filler may be contained in the light of this invention, or a heat-curing mold resin constituent.

[0009] As for the light of this invention, or a heat-curing mold resin constituent, it is desirable to contain a photopolymerization nature unsaturated compound, the compound which has an epoxy group, a photopolymerization initiator or a sensitizer, and a filler as an indispensable component. It is desirable more preferably to contain as a filler, the photopolymerization nature unsaturated compound expressed with the above-mentioned general formula (1), i.e., the (A) component, and the inorganic filler whose mean particle diameter the compound which has an epoxy group, i.e., the (B) component, is contained as a resin formation component, a photopolymerization initiator or a sensitizer, i.e., the (C) component, is contained as an initiator component, and is 5nm - 0.5 micrometers, i.e., (D) component. In addition, it is also desirable to contain photopolymerization nature unsaturated compounds other than the (A) component, i.e., the (F) component.

[0010] A photopolymerization nature unsaturated compound is the photopolymerization nature unsaturated compound preferably expressed with the above-mentioned general formula (1), i.e., the (A) component, although the compound of the ordinary temperature liquid which has an ethylene nature unsaturated bond is mentioned. (A) A component carries out epoxidation of the bisphenols included focusing on X, uses it as the epoxy compound of bisphenols, makes an acrylic acid (meta) react to this, can be made into acrylate (meta), can make the anhydride of polybasic acid able to react to these (meta) acrylate, and can be obtained. (A) Although the manufacture approach of a component is not limited to the above-mentioned manufacture approach, explain it below for convenience about the approach of explanation manufactured by the above-mentioned process.

[0011] In a general formula (1) and (2), as an example of the bisphenols which contain -CO- as X A bis(4-hydroxyphenyl) ketone, a bis(4-hydroxy - 3, 5-dimethylphenyl) ketone, A bis(4-hydroxy - 3, 5-dichlorophenyl) ketone etc. can be mentioned. As what contains -SO₂- as X, moreover, a bis(4-hydroxyphenyl) sulfone, A bis(4-hydroxy - 3, 5-dimethylphenyl) sulfone, a bis(4-hydroxy - 3, 5-dichlorophenyl) sulfone, etc. can be mentioned. As what contains -C(CF₃)₂- as X, moreover, bis(4-hydroxyphenyl) hexafluoropropane, Bis(4-hydroxy - 3, 5-dimethylphenyl) hexafluoropropane, Bis(4-hydroxy - 3, 5-dichlorophenyl) hexafluoropropane etc. can be mentioned. As what contains -Si(CH₃)₂- as X, moreover, bis(4-hydroxyphenyl) dimethylsilane, Bis(4-hydroxy - 3, 5-dimethylphenyl) dimethylsilane, Bis(4-hydroxy 3, 5-dichlorophenyl) dimethylsilane etc. can be mentioned. As what contains -CH₂- as X, moreover, bis(4-hydroxyphenyl) methane, Bis(4-hydroxy - 3, 5-dibromo phenyl) methane, bis(4-hydroxy-3, 5-dichlorophenyl) methane, etc. can be mentioned. As what contains -C(CH₃)₂- as X, moreover, a 2 and 2-bis(4-hydroxyphenyl) propane, A 2 and 2-bis(4-hydroxy 3, 5-dimethylphenyl) propane, A 2 and 2-bis(4-hydroxy 3, 5-dichlorophenyl) propane etc. can be mentioned. As what contains -O- as X, moreover, the bis(4-hydroxyphenyl) ether, The bis(4-hydroxy-3, 5-dimethylphenyl) ether, the bis(4-hydroxy-3, 5-dichlorophenyl) ether, etc. can be mentioned. As what contains -S- as X, moreover, a bis(4-hydroxyphenyl) sulfide, A bis(4-hydroxy-3, 5-dimethylphenyl) sulfide, a bis(4-hydroxy-3, 5-dichlorophenyl) sulfide, etc. can be mentioned. Again as X As a thing containing the radical which has the above-mentioned fluorene ring, a 9 and 9-bis(4-hydroxyphenyl) fluorene, A 9 and 9-bis(4-hydroxy-3-methylphenyl) fluorene, A 9 and 9-bis(4-hydroxy-3-chlorophenyl) fluorene, A 9 and 9-bis(4-hydroxy-3-BUOMO phenyl) fluorene, A 9 and 9-bis(4-hydroxy-3-fluoro phenyl) fluorene, 9 and 9-screw (4-hydroxy-3-methoxypheny) Fluorene, A 9 and 9-bis(4-hydroxy - 3, 5-dimethylphenyl) fluorene, A 9 and 9-bis(4-hydroxy - 3, 5-dichlorophenyl) fluorene, A 9 and 9-bis(4-hydroxy - 3, 5-dibromo phenyl) fluorene etc. can be mentioned, and X can mention - biphenol, and 4 and 4 '3, 3'-biphenol etc. as a non-existed thing.

[0012] Epoxidation of such a bisphenol compound can be performed like the usual epoxidation reaction. For example, after dissolving a bisphenol compound in superfluous epichlorohydrin, the 50-150 degrees C of the approaches of

making it react at 60-120 degrees C preferably for 1 to 10 hours are listed to the bottom of existence of alkali-metal hydroxides, such as a sodium hydroxide and a potassium hydroxide.

[0013] Moreover, the reaction of an epoxy compound and an acrylic acid (meta) is good to make 0.8-1.5 mols of acrylic acids usually react in 0.9-1.1 mols preferably to one mol (meta) of the epoxy group of an epoxy compound. A methyl ethyl ketone, methyl-cellosolve acetate, etc. can be used as a diluent in the case of this reaction. Moreover, in order to promote a reaction, catalysts, such as triethylamine, benzyl dimethylamine, methyl triethyl ammoniumchloride, and triphenyl phosphine, may be used. The amount of this catalyst used is usually 0.3 - 5 % of the weight preferably 0.1 to 10% of the weight to reaction raw material mixture, 60-150 degrees C of reaction temperature are 80-120 degrees C preferably, and reaction time is 10 - 50 hours preferably for 5 to 60 hours.

[0014] Moreover, about Y and Z in the above-mentioned general formula (1), the residue of polyvalent carboxylic acid or its acid anhydride is shown, preferably, Y shows the residue of an acid anhydride and Z shows the residue of acid 2 anhydride. As the polyvalent carboxylic acid which can form this residue Y, or its acid anhydride, a maleic acid, a succinic acid, an itaconic acid, a phthalic acid, a tetrahydrophthalic acid, hexahydrophthalic acid, methyl and a methylene tetrahydrophthalic acid, chlorendic acid, a methyl tetrahydrophthalic acid, pyromellitic acid, benzophenone tetracarboxylic acid, biphenyl tetracarboxylic acid, biphenyl ether tetracarboxylic acid, or these anhydrides can be mentioned, for example, and these can use only one of them independently, and also can also use two or more sorts together.

[0015] Epoxy (meta) acrylate and polyvalent carboxylic acid (or the reaction with that acid anhydride can be performed by the well-known approach.) in this case Moreover, about the polyvalent carboxylic acid to be used or its acid anhydride, in order to make the acid number of the obtained fluorene frame content resin into 10 or more mgKOH/g and to make sufficient alkali fusibility discover, it is good that they are the polyvalent carboxylic acid which is more than tribasic acid preferably, its acid anhydride, or such mixture.

[0016] A component expressed with the above-mentioned general formula (1) is not limited to what was not necessarily mentioned above, and can be used also as two or more sorts of mixture. furthermore, the anhydride of polyvalent carboxylic acid -- one anhydride and two anhydrides -- using together -- the mole ratio of 1 anhydride / 2 anhydride -- 0 / 100 - 100/0 -- it is preferably referred to as 1 / 99 - 90/10. Furthermore, it is desirable that the inherent viscosity which measured the solution which dissolved 0.5g of the (A) component in N-methyl pyrrolidone 100ml at 30 degrees C again is 0.1 or more dls.

[0017] Next, although used about the compound which has an epoxy group, i.e., the (B) component, for the purpose of improvement in adhesion, alkali-proof improvement, etc. As a (B) component used for such the purpose For example, a phenol novolak mold epoxy resin, a cresol novolak mold epoxy resin, The bisphenol A mold epoxy resin, a bisphenol female mold epoxy resin, Epoxy resins, such as a bisphenol smooth S form epoxy resin, a biphenyl mold epoxy resin, and cycloaliphatic epoxy resin, The compound which has at least one epoxy group, such as phenyl glycidyl ether, p-butylphenol glycidyl ether, triglycidyl isocyanurate, diglycidyl isocyanurate, allyl glycidyl ether, and glycidyl methacrylate, is mentioned. (B) Although an epoxy curing agent can also be used with a component, if the compound which has a carboxyl group like the (A) component exists, it is not necessary to use a curing agent.

[0018] Although the resin or the monomer which has other polymerization nature or condensation nature other than resin formation components, such as the above-mentioned (A) component, the (B) component, and a curing agent, as other resin formation components can be blended as a (F) component in the light or the thermosetting resin constituent of this invention When a matrix resin component is alkali fusibility, it is good to choose resin with which the property of this alkali fusibility is maintained, or to define loadings. When carrying out alkali development by insulating-layer processing of a substrate by maintaining the property of alkali fusibility, formation of a fine pattern is attained.

[0019] Thus, a thing and other acrylate are mentioned as the frame of resin which has alkali fusibility was changed as the resin suitable for blending with the property of alkali fusibility maintained, or a monomer.

[0020] As these acrylate, for example Hydroxyethyl (meta) acrylate, Hydroxypropyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, Polyethylene-glycol (meta) acrylate, polypropylene-glycol (meta) acrylate, What [has hydroxyl groups, such as butanediol monochrome (meta) acrylate and chloro hydroxypropyl (meta) acrylate] For example, allyl compound (meta) acrylate, butoxy ethyl (meta) acrylate, Butoxy triethylene glycol (meta) acrylate, t-butylamino ethyl (meta) acrylate, Caprolactone (meta) acrylate, butyl (meta) acrylate, Hexyl (meta) acrylate, cyano ethyl (meta) acrylate, Dimethylaminoethyl (meta) acrylate, diethylamino (meta) acrylate, Ethoxyethyl (meta) acrylate, ethylhexyl (meta) acrylate, Isodecyl (meta) acrylate, iso octyl (meta) acrylate, Lauryl (meta) acrylate, octyl (meta) acrylate, stearyl (meta) acrylate, Succinic-acid (meta) acrylate, methacryloxy propyl trimethoxysilane, Methoxy ethyl (meta) acrylate, cyclo deca

trien (meta) acrylate, Glycerol (meta) acrylate, glycidyl (meta) acrylate, Isocyanate ethyl (meta) acrylate, heptadeca FURORO (meta) Acrylate, OKUTAFURORO pentyl (meta) acrylate, tetra-FURORO propyl (meta) acrylate, Aliphatic series (meta) acrylate, such as TORIFURORO ethyl (meta) acrylate and dibromopropyl (meta) acrylate For example, cyclohexyl (meta) acrylate, dicyclopentanil(metha)acrylate, JISHIKURO pentenyl (meta) acrylate, isobornyl (meta) acrylate, Alicyclic denaturation (meta) acrylate, such as tetrahydrofurfuryl (meta) acrylate and morpholine (meta) acrylate For example, FENIKISHI ethyl (meta) acrylate, phenoxy hydroxypropyl (meta) acrylate, Nonyl phenoxy polypropylene-glycol (meta) acrylate, Aromatic series (meta) acrylate, such as phenyl (meta) acrylate, phthalic-acid (meta) acrylate, and benzyl (meta) acrylate For example, phenoxy-ized phosphoric-acid (meta) acrylate, phosphoric-acid (meta) acrylate, Lynn content (meta) acrylate, such as butoxy-ized phosphoric-acid (meta) acrylate and octoxy-ized phosphoric-acid (meta) acrylate, and water-soluble (meta) acrylate, such as for example, sulfonic-acid soda (meta) acrylate, are mentioned.

[0021] Moreover, ethylene glycol di(metha)acrylate, diethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Hexandiol (meta) acrylate, long-chain aliphatic series di(meth)acrylate, Neopentyl glycol di(metha)acrylate, hydroxy pivalate neopentyl glycol di(metha)acrylate, Stearic acid denaturation pentaerythritol di(metha)acrylate, PUROPI range (meta) acrylate, Glycerol (meta) acrylate, triethylene glycol di(metha)acrylate, Tetraethylene glycol di(metha)acrylate, triethylene glycol divinyl ether, Tetramethylen GURIKORUJI (meta) acrylate, butylene glycol di(metha)acrylate, JISHIKUROPENTANIRUJI (meta) acrylate, Pori ethylene glycol di(metha)acrylate, Poly PUROPI range (meta) acrylate, triglycerol di(meth)acrylate, Neopentyl glycol denaturation TORIMECHI roll pro pansy (meta) acrylate, Arylation cyclo HEKISHIRUJI (meta) acrylate, methoxy-ized cyclo HEKISHIRUJI (meta) acrylate, Acrylic-ized isocyanurate, a bis(acryloxy neopentyl glycol) horse mackerel peat, Bisphenol A di(meth)acrylate, tetrabromobisphenol A di(meth)acrylate, Bifunctional compounds, such as bisphenol S di(meth)acrylate, butanediol di(metha)acrylate, phthalic-acid di(meth)acrylate, phosphoric-acid di(meth)acrylate, zinc di(meth)acrylate, a divinylbenzene, and the divinyl ether, are mentioned.

[0022] Furthermore, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, trimethylolethane tri(metha)acrylate, Glycero RUTORI (meta) acrylate, pentaerythritol di(metha)acrylate, Pen TAERISURITORUTORI (meta) acrylate, alkyl denaturation JIPENTAERISURITORUTORI (meta) acrylate, Phosphoric-acid Tori (meta) acrylate, tris (acryloxyethyl) isocyanurate, Tris (methacryloxyethyl) isocyanurate, pentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, Dipentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, ditrimethylolpropanetetraacrylate, Alkyl denaturation dipentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, Dipentaerythritolmonohydroxy PENTA (meta) acrylate, Dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, alkyl denaturation dipentaerythritol PENTA (meta) acrylate, Compounds of three or more organic functions, such as URETANTORI (meta) acrylate, esthetic RUTORI (meta) acrylate, urethane hexa (meta) acrylate, ester hexa (meta) acrylate, the TORIBI nil ether, and the hexa divinyl ether, are mentioned.

[0023] And the caprolactone, propylene oxide, an ethyleneoxide denaturation object, etc. are usable similarly about the above-mentioned monofunctional compound, the bifunctional compound, and the compound of three or more organic functions which have an ethylene nature partial saturation radical. Moreover, monofunctional compounds, such as vinyl compounds, such as other polymerization nature monomers, for example, vinyl acetate, a vinyl caprolactam, vinyl pyrrolidone, and styrene, can also be used as occasion demands. Furthermore, polyester resin, polyvinyl system resin, etc. can be used as occasion demands. And about the denaturation object or resin, two or more sorts can also be used together and used for these monofunctional compounds, a bifunctional compound, and the compound list of three or more organic functions as well as the ability to use only one of them independently. When the photoresist which was excellent as a resin constituent of this invention especially in addition to alkali fusibility, i.e., high-sensitivity-izing, is required, it is desirable to blend the resin or the monomer which has more preferably the double bond in which a polymerization is possible more than three (three organic functions) more than two (two organic functions) in 1 molecule. If there is generally little combination of the polyfunctional acrylate of three or more organic functions etc., photo-curing will not fully progress, but the case where an exposure part is eluted occurs, and when the outstanding photoresist is required, if many [too], the case where it becomes impossible to also develop a part for an unexposed part will occur, and a possibility that tuck free nature may be lost depending on polymerization degree or the structure of an acid anhydride produces the above-mentioned resin and the blending ratio of coal of a monomer.

[0024] Although the resin formation component in the heat of this invention and a photo-setting resin constituent is the resin or the monomer of the (A) component, the (B) component, a curing agent, and others, the (A) component and one sort of others are the resin or the monomers of the (A) component, the (B) component, and others more preferably, and

these have at least one sort of preferably good things which use as an indispensable component the resin or the monomer which it has three or more organic functions. Other resin or the rate of a monomer has [the rate of the (A) component in a resin formation component / the rate of the 30 - (B) component] about 10 - 40 % of the weight good ten to 50% of the weight 80% of the weight. Moreover, the blending ratio of coal to the (A) component 100 weight section has the resin of the (B) component 0 - 50 weight sections, and others or a monomer 0 - the 100 good weight sections.

[0025] In the heat and photo-setting resin constituent of this invention, the filler whose mean particle diameter is 5nm - 0.5 micrometers as an inorganic filler is used. If it is in the range of this mean particle diameter, especially the class of filler is not limited but can be suitably chosen in consideration of compatibility with the resinous principle which constitutes a matrix, dispersibility, etc. Especially, a silica sol is desirable, the silica sol distributed by the organic solvent is more desirable, and this can use what is marketed. Although the filler mean particle diameter used by this invention is somewhat changed by the application of a resin constituent etc., it needs to be in the range of 5nm - 0.5 micrometers. When using the resin constituent of this invention as a resin insulation of a wiring substrate etc., the range of 7nm - 0.3 micrometers is desirable, and especially the thing in the range which is 10-100nm is still more desirable. In less than 5nm, if the reinforcement effectiveness is weak and exceeds 0.5 micrometers, the machine physical properties of resin will fall on the contrary.

[0026] Although the addition of the inorganic filler used by this invention is changed a little by the description of the filler to be used, it is the range of 0.01 - 5 weight section to the resin formation component 100 weight section in a resin constituent. The reinforcement effectiveness is weak in below the 0.01 weight section, and properties, such as the dependability of a resin constituent, fall on the contrary above 5 weight sections. In this invention, since the mean particle diameter of the filler to be used is small, effectiveness is comparatively acquired [a minute amount] for an addition. Also in the above-mentioned addition, the range of 0.1 - 1 weight section is desirable.

[0027] Although what was distributed by the organic solvent can be used when using the above-mentioned silica sol, as a dispersion medium, a methanol, ethylene glycol, propylene glycol monomethyl ether, the ethylene glycol mono-n-propyl ether, a methyl ethyl ketone, isopropanol, butyl acetate, etc. are mentioned. Although a dispersion medium can be especially used without a limit, it is good to choose the dispersibility at the time of making resin distribute a filler etc. as an index.

[0028] Furthermore, although used as a photopolymerization initiator of the acrylic (meta) monomer of the photopolymerization nature blended not only the (A) component but if needed about the photopolymerization initiator used by this invention, or a sensitizer, i.e., the (C) component, or acrylic (meta) oligomer As a (C) component used for such the purpose The thing of radical types of seasonal prevalence, such as a well-known photopolymerization initiator, for example, a MIHIRAZU ketone etc., Photopolymerization initiators, such as cation types of seasonal prevalence, such as thoria reel sulfonium salt and a diaryl iodonium salt, can be blended, and these may be independent and can also use two or more kinds together. In addition, the (C) component is not necessarily required, when it is the resin constituent in which thermal polymerization is possible, but it is important when making a pattern form by sensitization, development, etc.

[0029] moreover, well-known photosensitizers, such as N and N-dimethylamino ethyl benzoate ester, N, and N-dimethylamino isoamyl benzoate ester, triethanolamine, and triethylamine, when blending such a photopolymerization initiator -- combining -- it can use -- that time -- these photosensitizers -- **** for independent -- things are made and also you may use combining two or more kinds. The amount of this photopolymerization initiator or the sensitizer used is good 0 - 10 weight section and to blend in the range of 1 - 5 weight section preferably in total to the resin formation component 100 weight section. If 10 weight sections are exceeded, an extinction rate will become large, and there is a possibility that light may stop permeating to the lower part. Moreover, when using the (A) component, it is good 0.01 - 10 weight section and to blend in the range of 1 - 5 weight section preferably to the (A) component 100 weight section.

[0030] Moreover, additives, such as an epoxy resin hardening accelerator, polymerization inhibitor, a plasticizer, a leveling agent, and a defoaming agent, can be blended with the light or the heat-curing resin constituent of this invention if needed with the above-mentioned indispensable component. As an epoxy resin hardening accelerator, amine compounds, an imidazole compound, carboxylic acids, phenols, quarternary ammonium salt, or methylol radical content compounds are mentioned, for example. As thermal polymerization inhibitor, hydroquinone, the hydroquinone monomethyl ether, pyrogallol, a tert-butyl catechol, phenothiazin, etc. are mentioned, for example. As a plasticizer, dibutyl phthalate, dioctyl phthalate, TORIKUREJIRU, etc. are mentioned, for example. As a defoaming agent and a leveling agent, a silicon system, a fluorine system, an acrylic compound, etc. are mentioned, for example.

[0031] Furthermore, a solvent can be blended with the light or the heat-curing resin constituent of this invention if needed, and the viscosity can also be adjusted to it. It is not necessary to dissolve the above-mentioned matrix resin component, and to react with the resin of a matrix resin component, and an additive as a solvent, and it will not be restricted especially if these conditions are fulfilled. Except for a solvent, 0.1 - 20% of the weight of the range is [a resin formation component / 99 - 80 % of the weight and a filler / 0.01 - 5 % of the weight an initiator, and other additives] good [the light or the heat-curing resin constituent of this invention], and a solvent is blended so that it may become desired viscosity. Furthermore, the light or the heat-curing resin constituent of this invention can also be used as a form like a dry film.

[0032] Although especially the conductor-layer forming method to a hardening resin layer front face is not limited, a resin constituent is applied on [, such as a spin coat and a curtain coat,] a substrate, for example, and after forming a circuit, it heat-hardens by desiccation, exposure, and development. If a hardening resin layer front face is required, it can perform flattening processing by the buff, and subsequently it can apply a well-known dry plating process. Subsequently, well-known electrolytic copper plating is performed and a conductor layer is formed. Moreover, the light or the heat-curing resin constituent of this invention is used also as an insulating resin layer for protection of the chip carried in the protective coat on the front face of a patchboard, and a patchboard.

[0033]

[Example] In an examples 1-3 [preparation of resin constituent] general formula (1) and (2), the compound whose X is a fluorene was used as resin (A), the additive shown below was mixed and distributed at the room temperature by the following blending ratio of coal, and the light or the thermosetting resin constituent of about 50 % of the weight of resin solid content from which inorganic filler loadings differ, and the examples 1-3 of 23 degrees C viscosity abbreviation 200c.p. was obtained. A silica sol (ORGANO silica sol NPC-ST by Nissan Chemical Industries, Ltd.: 30% of silica contents) with a particle diameter of 10-20nm is used, and it was made for the loadings to serve as the 0.75 weight section (2.50g) in the 0.5 weight section and an example 3 to the resin formation component 98 weight section as an inorganic filler here in the 0.25 weight section (0.83g) and an example 2 in an example 1. In addition, if it considers as a tetramethyl biphenyl epoxy resin, considering Epicoat YX4000 by the oil-ized shell company as polyfunctional acrylate, it is propylene-glycol-monomethyl-ether acetate considering Ciba-Geigy IRGACURE 651 as a solvent considering TMPTA by Nippon Kayaku Co., Ltd. as a photopolymerization initiator. (PGMEA) It was used.

[0034]

[Blending ratio of coal]

Resin A 30 weight sections (60g) Tetramethyl biphenyl epoxy resin Six weight sections (12g) Polyfunctional acrylate 13 weight sections (26g) Sensitizer (Michler's ketone) The 0.04 weight section (0.08g) Photopolymerization initiator One weight section (2g) Solvent 50 weight sections (100g) [0035] To the example 4 above-mentioned light or 200g of thermosetting resin constituents (except for an inorganic filler), as an inorganic filler, in addition, light or a thermosetting resin constituent was obtained so that the amount of inorganic fillers might serve as the 0.5 weight section to the resin formation component 98 weight section in ORGANO silica sol EG-ST-ZL (the silica content of 20%, particle diameter of 70nm) by Nissan Chemical Industries, Ltd.

[0036] Light or a thermosetting resin constituent excluding the inorganic filler from the example of comparison 1 above-mentioned light or a thermosetting resin constituent was made into the example 1 of a comparison.

[0037] It was made to be the same as that of an example 1 except having made the loadings of an example of comparison 2 inorganic filler (NPC-ST) into 10 weight sections to the resin formation component 98 weight section.

[0038] It was made to be the same as that of an example 1 except having made the loadings of an example of comparison 3 inorganic filler (NPC-ST) into 20 weight sections to the resin formation component 98 weight section.

[0039] As example of comparison 4 filler, the filler (Soken Chemical & Engineering polymethylmethacrylate filler MX-180) of 2 micrometers of average particle systems was made to be the same as that of an example 1 except having carried out 0.5 weight section combination to the resin formation component 98 weight section.

[0040] Evaluation substrate preparation conditions are shown below. The pattern for evaluation with which 1350x4 bumb bell shape-like patterns were drawn was created using double-sided copper-clad FR-4 commercial substrate (MCL-E -67 by Hitachi Chemical Co., Ltd., copper wiring thickness of 18 micrometers), the copper front face was roughened according to the neo BURAUN process from the Ebara, Inc. **, and the evaluation substrate was obtained.

[0041] The above-mentioned light or a thermosetting resin constituent was applied with the spin coat method on the evaluation substrate at 20micro thickness. Subsequently, after having exposed and carried out photo-curing so that it

might become 200 mj/cm² (i-line) using the high-pressure mercury lamp of 500W, after drying for 10 minutes at 110 degrees C, and developing this using developer [by Nippon Steel Chemical Co., Ltd.] V-259OD, carry out postcure, it was made to harden on 180 degrees C and the conditions for 90 minutes under an air ambient atmosphere, and the hardening film was obtained.

[0042] On condition that below a dependability appraisal method, the cold energy impact test was carried out and it considered as dependability. Using the substrate for evaluation created on the above-mentioned conditions, using cold energy impact tester TSB[by Tabai Espec Corp.]-1L, -65 degrees C - 125 degree-C (exposing time amount 5 minutes each) liquid phase immersion test of 250 cycle was performed, and the crack incidence rate generated on each substrate was compared.

Dependability = [1-(crack occurrences / total number of patterns)] x100 (%)

[0043] As minimum Rhine / tooth-space line breadth in which circuit formation is possible, 20 micrometers of resolution appraisal method thickness estimated.

a heat-resistant appraisal method -- glass transition temperature (Tg point) was measured using the well-known dynamic viscoelasticity method. The evaluation result of an example and the example of a comparison is shown in Table 1.

[0044]

[Table 1]

項目	無機フィラー含有量	フィラー粒子径 (nm)	信頼性	解像度	T g 点
単位	重量部	nm	%	μm	℃
実施例 1	0.25	10~20	100	20	200
実施例 2	0.5	10~20	100	20	200
実施例 3	0.75	10~20	95	20	200
実施例 4	0.5	70	95	20	200
比較例 1	0	—	20	20	200
比較例 2	10	10~20	70	20	200
比較例 3	20	10~20	0	20	200
比較例 4	0.5	2000	0	20	200

[0045] What carried out little distribution of the detailed inorganic filler is excellent in crack-proof nature so that clearly from the result of the above-mentioned examples 1-4 and the examples 1-4 of a comparison. Moreover, the outstanding heat or outstanding photo-setting resin constituent having high glass transition temperature (Tg) and high resolution is obtained.

[0046]

[Effect of the Invention] The heat or photo-setting resin constituent of this invention gives a resin hardened material with high dependability with little generating of a crack. Moreover, if the resin to be used is chosen, it is useful as a resin constituent for becoming what has the thermal resistance by high glass transition temperature, and micro-processing nature, especially forming insulating layers, such as the circumference ingredient of electronic parts, such as a semiconductor device by the build up method of construction, for example, a multilayer printed circuit board, and WL-CSP.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-64276
(P2002-64276A)

(43) 公開日 平成14年2月28日 (2002.2.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 5 K 3/46		H 0 5 K 3/46	T 4 J 0 0 2
C 0 8 F 290/06		C 0 8 F 290/06	4 J 0 2 7
299/02		299/02	4 J 0 3 6
C 0 8 G 59/17		C 0 8 G 59/17	5 E 3 4 6
C 0 8 K 3/36		C 0 8 K 3/36	5 G 3 0 5
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-251055 (P2000-251055)

(22) 出願日 平成12年8月22日 (2000.8.22)

(71) 出願人 000006644

新日鐵化学株式会社
東京都品川区西五反田七丁目21番11号

(72) 発明者 竹内 正彦

千葉県木更津市築地1番地 新日鐵化学株
式会社電子材料開発センター内

(72) 発明者 水内 和彦

千葉県木更津市築地1番地 新日鐵化学株
式会社電子材料開発センター内

(74) 代理人 100082739

弁理士 成瀬 勝夫 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光又は熱硬化性樹脂組成物及び多層プリント配線基板

(57) 【要約】

【課題】 クラックの発生が少ない信頼性の高い硬化物を与える熱又は光硬化性樹脂組成物を提供する。これは、高熱性、微細加工性から、ビルドアップ工法による半導体素子等の電子部品の周辺材料、例えば多層プリント配線基板用の材料として有用である。

【解決手段】 プリント配線板の樹脂絶縁層形成用の光又は熱硬化性樹脂組成物であって、光又は熱重合性不飽和化合物を含む樹脂形成成分100重量部に対し、平均粒子径が5nm~0.5μmのシリカゾルのような無機フィラーを0.01~5重量部含有させてなる光又は熱硬化性樹脂組成物である。

1

2

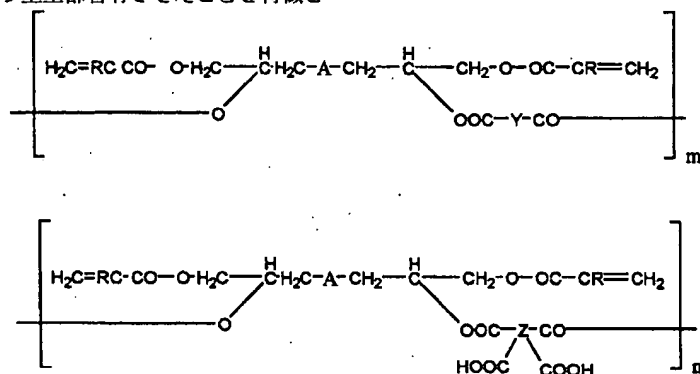
【特許請求の範囲】

【請求項1】 プリント配線板の樹脂絶縁層形成用の光又は熱硬化性樹脂組成物であって、樹脂形成成分100重量部に対し、平均粒子径が5nm～0.5μmの無機フィラーを0.01～5重量部含有させたことを特徴と*

*する光又は熱硬化性樹脂組成物。

【請求項2】 光又は熱硬化性樹脂組成物が、(A)下記一般式(1)

【化1】

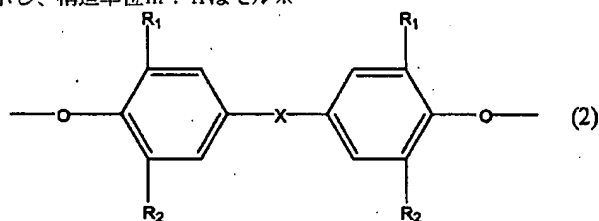


(1)

(但し、式中、Rは水素原子又はメチル基を示し、Aは式(2)で表される基を示す。Y及びZ多価カルボン酸又はその酸無水物の残基を示し、構造単位m：nはモル※

※比で0/100～100/0の割合である)

【化2】



(但し、式中、R₁及びR₂は水素原子、炭素数1～5のアルキル基、ハロゲン原子の何れかを示し、Xは—CO—、—SO₂—、—C(CF₃)₂—、—Si(CH₃)₂—、—CH₂—、—C(CH₃)₂—、—O—、—S—、

★配線基板。

【発明の詳細な説明】

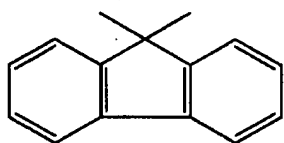
【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、プリント配線板の樹脂絶縁に適する光又は熱硬化性樹脂組成物及び光又は熱硬化性樹脂組成物から形成された樹脂絶縁層を有する多層プリント配線基板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の小型化が進むにつれ、電子素子の高集積化を行なうためにプリント配線の多層化が進み、絶縁層と導体層を交互に形成、積層する所謂ビルドアップ工法が多く採用されるようになった。そして、ここで使用される樹脂絶縁材料には高い信頼性が要求されるようになってきている。また、配線板には表面保護や、搭載されるチップを保護するために表面に保護用の絶縁層を設けることも多い。

【0003】しかしながら、この多層配線基板において有機樹脂絶縁材料を用いる場合には、有機樹脂絶縁材料の熱膨張係数が半導体素子等の能動部品や容量素子、抵抗器等の受動部品、更には、酸化アルミニウム質焼結体やガラス繊維を織り込んだガラス布にエポキシ樹脂を含浸させて形成されるガラスエポキシ樹脂、若しくはシリ



若しくは不存在を示す)で示される光重合性不飽和化合物100重量部に対し、(B)エポキシ基を有する化合物0～50重量部、及び(C)光重合開始剤若しくは増感剤0～10重量部を含有する請求項1記載の光又は熱硬化性樹脂組成物。

【請求項3】 無機フィラーが、シリカゾルである請求項1記載の光又は熱硬化性樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1、2又は3記載の光又は熱硬化性樹脂組成物の硬化物を樹脂絶縁層とした多層プリント★50

4

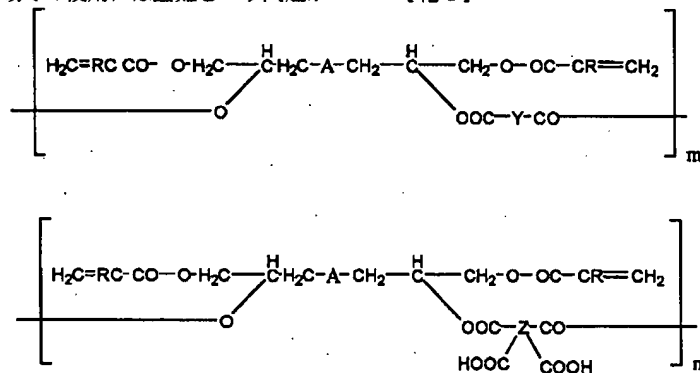
*あり、ドライメッキ法が好まれつつある。

【0005】

【0006】

【０００７】本発明は、多層プリント配線板の樹脂絶縁層形成用の光又は熱硬化性樹脂組成物であって、樹脂形成成分１００重量部に対し、平均粒子径が５ｎｍ～０．５μｍの無機フィラーを０．０１～５重量部含有させたことを特徴とする光又は熱硬化性樹脂組成物である。また、本発明は、光又は熱硬化性樹脂組成物が、（Ａ）下記一般式（１）

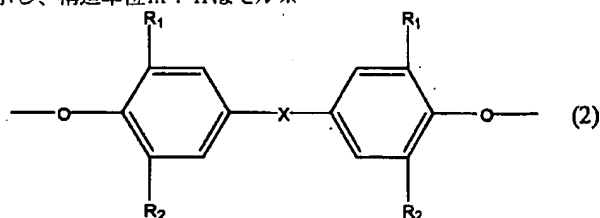
【化4】



(1)

※比で0/100～100/0の割合である)

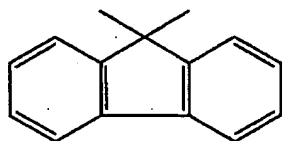
【化5】



★—、—SO₂—、—C(CF₃)₂—、—Si(CH₃)₂—、
—CH₂—、—C(CH₃)₂—、—O—、—S—、

5

【化6】



若しくは不存在を示す)で示される光重合性不飽和化合物100重量部に対し、(B)エポキシ基を有する化合物0～50重量部、及び(C)光重合開始剤若しくは増感剤0～10重量部を含有する前記の光又は熱硬化性樹脂組成物である。更に、本発明は無機フィラーが、シリカゾルである前記光又は熱硬化性樹脂組成物であり、また、本発明は前記光又は熱硬化性樹脂組成物の硬化物を樹脂絶縁層とした多層プリント配線基板である。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の光又は熱硬化性樹脂組成物には、樹脂形成成分100重量部に対し、平均粒子径が5nm～0.5μmのフィラーが0.01～5重量部含有されている。樹脂形成成分は、硬化後、樹脂となる成分であり、樹脂及びモノマー(硬化剤を含む)の合計として計算される。本発明の光又は熱硬化性樹脂組成物には、樹脂形成成分、フィラーの他に、開始剤、溶媒、その他の添加剤が含まれる。

【0009】本発明の光又は熱硬化性樹脂組成物は、光重合性不飽和化合物とエポキシ基を有する化合物、光重合開始剤又は増感剤及びフィラーを必須成分として含有することが好ましい。より好ましくは、上記一般式

(1)で表される光重合性不飽和化合物、すなわち

(A)成分と、エポキシ基を有する化合物、すなわち

(B)成分を樹脂形成成分として含有し、光重合開始剤又は増感剤、すなわち(C)成分を開始剤成分として含有し、平均粒子径が5nm～0.5μmの無機フィラー、すなわち(D)成分をフィラーとして含有することが好ましい。これに加えて、(A)成分以外の光重合性不飽和化合物、すなわち(F)成分を含有することも好ましい。

【0010】光重合性不飽和化合物は、エチレン性不飽和結合を有する常温液体の化合物が挙げられるが、好ましくは上記一般式(1)で表される光重合性不飽和化合物、すなわち(A)成分である。(A)成分は、例えば、Xを中心に含むビスフェノール類を、エポキシ化して、ビスフェノール類のエポキシ化合物とし、これに(メタ)アクリル酸を反応させて(メタ)アクリレート類とし、この(メタ)アクリレート類に多塩基酸の無水物を反応させて得ることができる。(A)成分の製造方法は、上記製造方法に限定されないが、説明の便宜上、上記製法により製造する方法について、以下に説明する。

6

【0011】一般式(1)及び(2)において、Xとして-CO-を含むビスフェノール類の具体例としては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)ケトン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)ケトン等を挙げることができ、また、Xとして-SO₂-を含むものとしてはビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)スルホン等を挙げることができ、また、Xとして-C(CF₃)₂-を含むものとしてはビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)ヘキサフルオロプロパン等を挙げることができ、またXとして-Si(CH₃)₂-を含むものとしてはビス(4-ヒドロキシフェニル)ジメチルシラン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)ジメチルシラン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)ジメチルシラン等を挙げることができ、また、Xとして-CH₂-を含むものとしてはビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジプロモフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)メタン等を挙げることができ、また、Xとして-C(CH₃)₂-を含むものとしては2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)プロパン等を挙げることができ、また、Xとして-O-を含むものとしてはビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)エーテル等を挙げることができ、また、Xとして-S-を含むものとしてはビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)スルフィド等を挙げることができ、また、また、Xとして、上記フルオレン環を有する基を含むものとしては9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-プロモフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-フルオロフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジプロモフェニル)フルオレン等を挙げることができ、また、Xが

不存在のものとしては、4, 4'-ビフェノール、3, 3'-ビフェノール等を挙げることができる。

【0012】このようなビスフェノール化合物のエポキシ化は、通常のエポキシ化反応と同様に行うことができる。例えば、ビスフェノール化合物を過剰のエピクロロヒドリンに溶解した後、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物の存在下に、50～150℃、好ましくは60～120℃で1～10時間反応させる方法が挙げられる。

【0013】また、エポキシ化合物と(メタ)アクリル酸との反応は、エポキシ化合物のエポキシ基の1モルに対し(メタ)アクリル酸を通常0.8～1.5モル、好ましくは0.9～1.1モルの範囲で反応させるのがよい。この反応の際、希釈剤として、例えばメチルエチルケトン、メチルセロソルブアセテート等を用いることができる。また、反応を促進させるために、例えばトリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、メチルトリエチルアンモニウムクロライド、トリフェニルホスフィン等の触媒を用いてもよい。この触媒の使用量は、通常、反応原料混合物に対し0.1～10重量%、好ましくは0.3～5重量%であり、反応温度は60～150℃、好ましくは80～120℃であって、反応時間は5～60時間、好ましくは10～50時間である。

【0014】また、上記一般式(1)中のY及びZについては、多価カルボン酸又はその酸無水物の残基を示し、好ましくは、Yは酸無水物の残基を、Zは酸二無水物の残基を示す。かかる残基Yを形成し得る多価カルボン酸又はその酸無水物としては、例えばマレイン酸、コハク酸、イタコン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、クロレンド酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビフェニルテトラカルボン酸、ビフェニルエーテルテトラカルボン酸又はこれらの無水物等を挙げることができ、これらはその1種のみを単独で用いることができるほか、2種以上を併用することもできる。

【0015】この際のエポキシ(メタ)アクリレートと多価カルボン酸(又はその酸無水物)との反応は公知の方法で行なうことができる。また、使用する多価カルボン酸又はその酸無水物については、得られたフルオレン骨格含有樹脂の酸価を10mg KOH/g以上にして十分なアルカリ可溶性を発現させるために、好ましくは3塩基酸以上である多価カルボン酸又はその酸無水物若しくはこれらの混合物であるのがよい。

【0016】上記一般式(1)で表されるA成分は、必ずしも上述したものに限定されるものではなく、また、2種以上の混合物としても使用することができる。更に、多価カルボン酸の無水物は、一無水物と二無水物を併用し、一無水物/二無水物のモル比は0/100～100/0、好ましくは1/99～90/10とする。更

にまた、(A)成分の0.5gをN-メチルピロリドン100mlに溶解した溶液を30℃で測定したインヘレント粘度が0.1dl以上であることが好ましい。

【0017】次に、エポキシ基を有する化合物、すなわち(B)成分については、密着性の向上、耐アルカリ性の向上等を目的として用いられるものであるが、このような目的で使用される(B)成分としては、例えばフェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂、フェニルグリシジルエーテル、p-ブチルフェノールグリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレート、ジグリシジルイソシアヌレート、アリルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基を少なくとも1個有する化合物等が挙げられる。(B)成分と共にエポキシ硬化剤を使用することもできるが、(A)成分のようなカルボキシ基を有する化合物が存在すれば、硬化剤は使用しなくてもよい。

【0018】本発明の光又は熱硬化性樹脂組成物においては、上記(A)成分、(B)成分及び硬化剤等の樹脂形成成分の他に、その他の樹脂形成成分として、他の重合性又は縮合性を有する樹脂又はモノマーを(F)成分として配合することができるが、マトリックス樹脂成分がアルカリ可溶性である場合には、このアルカリ可溶性の性質が維持されるような樹脂を選択したり、配合量を定めることがよい。アルカリ可溶性の性質を維持することにより、基板の絶縁層加工でアルカリ現像する場合に、ファインパターンが形成可能となる。

【0019】このようにアルカリ可溶性の性質を維持したまま配合するのに適した樹脂又はモノマーとしては、アルカリ可溶性を有する樹脂の骨格を変化させただけでもや他のアクリレート類等が挙げられる。

【0020】このアクリレート類としては、例えばヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、クロロヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等の水酸基を有するものや、例えばアリル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、n-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、カプロラクトン(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、シアノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノ(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、エチルヘキシル(メタ)ア

クリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、コハク酸(メタ)アクリレート、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メトキシエチル(メタ)アクリレート、シクロデカトリエン(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、イソシアネートエチル(メタ)アクリレート、ヘプタデカフロロ(メタ)アクリレート、オクタフロロベンチル(メタ)アクリレート、テトラフロロプロピル(メタ)アクリレート、トリフロロエチル(メタ)アクリレート、ジプロモプロピル(メタ)アクリレート等の脂肪族(メタ)アクリレート類や、例えばシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、モルホリン(メタ)アクリレート等の脂環式変性(メタ)アクリレート類や、例えばフェニキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、フタル酸(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート等の芳香族(メタ)アクリレート類や、例えばフェノキシ化リン酸(メタ)アクリレート、リン酸(メタ)アクリレート、ブトキシ化リン酸(メタ)アクリレート、オクトキシ化リン酸(メタ)アクリレート等のリン含有(メタ)アクリレート類や、例えばスルホン酸ソーダ(メタ)アクリレート等の水溶性(メタ)アクリレート類等が挙げられる。

【0021】また、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサングリオール(メタ)アクリレート、長鎖脂肪族ジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ステアリン酸変性ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、プロピレンジ(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジビニルエーテル、テトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレンジ(メタ)アクリレート、トリグリセロールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、アリル化シクロヘキシルジ(メタ)アクリレート、メトキシ化シクロヘキシルジ(メタ)アクリレート、アクリル化イソシアヌ

ート、ビス(アクリロキシネオペンチルグリコール)アジペート、ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、テトラプロモビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールSジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、フタル酸ジ(メタ)アクリレート、リン酸ジ(メタ)アクリレート、亜鉛ジ(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルエーテル等の二官能化合物が挙げられる。

【0022】更に、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、リン酸トリ(メタ)アクリレート、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、トリス(メタクリロキシエチル)イソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントラアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ウレタントリ(メタ)アクリレート、エステルトリ(メタ)アクリレート、ウレタンヘキサ(メタ)アクリレート、エステルヘキサ(メタ)アクリレート、トリビニルエーテル、ヘキサジビニルエーテル等の三官能以上の化合物が挙げられる。

【0023】そして、エチレン性不飽和基を有する上記の単官能化合物、二官能化合物及び三官能以上の化合物に関して、そのカプロラクトン、プロピレンオキサイド、エチレンオキサイド変性物等も同様に使用可能である。また、他の重合性モノマー、例えばビニルアセテート、ビニルカプロラクタム、ビニルピロリドン、スチレン等のビニル化合物等の単官能化合物も必要により使用することができる。更に、ポリエステル樹脂、ポリビニル系樹脂等も必要により使用することができる。そして、これらの単官能化合物、二官能化合物及び三官能以上の化合物並びにその変性物又は樹脂については、その1種のみを単独で使用できることは勿論、2種以上を併用して使用することもできる。特に、本発明の樹脂組成物として、アルカリ可溶性に加えて優れた光硬化性、すなわち高感度化が要求される場合には、重合可能な二重結合を1分子中に2つ(二官能)以上、より好ましくは3つ(三官能)以上有する樹脂又はモノマーを配合することが好ましい。上記の樹脂やモノマーの配合割合は、優れた光硬化性が要求される場合には、一般に、3官能以上の多官能アクリレート等の配合が少ないと十分に光硬化が進まず、露光部分が溶出する場合が発生し、ま

11

た、多すぎると未露光部分でも現像できなくなる場合が発生し、重合度や酸無水物の構造によってはタックフリー性が失われる虞が生じる。

【0024】本発明の熱及び光硬化性樹脂組成物中の、樹脂形成成分は(A)成分、(B)成分、硬化剤及びその他の樹脂又はモノマーであるが、これらは少なくとも1種、好ましくは(A)成分と他の1種、より好ましくは(A)成分、(B)成分及びその他の樹脂又はモノマーであって、三官能以上有する樹脂又はモノマーを必須の成分とするものがよい。樹脂形成成分中の(A)成分の割合は30~80重量%、(B)成分の割合は10~50重量%、その他の樹脂又はモノマーの割合は10~40重量%程度がよい。また、(A)成分100重量部に対する配合割合は、(B)成分0~50重量部、その他の樹脂又はモノマー0~100重量部がよい。

【0025】本発明の熱及び光硬化性樹脂組成物においては、無機フィラーとして平均粒子径が5nm~0.5μmのフィラーが使用される。この平均粒子径の範囲にあるものであればフィラーの種類は特に限定されず、マトリックスを構成する樹脂成分との相溶性、分散性等を考慮し適宜選択することができる。中でも、シリカゾルが好ましく、有機溶剤に分散されたシリカゾルがより好ましく、これは市販されているものを用いることができる。本発明で用いるフィラー平均粒子径は、樹脂組成物の用途等によって多少変動するが、5nm~0.5μmの範囲にあることが必要である。本発明の樹脂組成物を配線基板等の樹脂絶縁として使用する場合には、7nm~0.3μmの範囲が好ましく、更には、10~100nmの範囲にあることが特に好ましい。5nm未満では補強効果が弱く、0.5μmを超えると却って樹脂の機械物性が低下したりする。

【0026】本発明で用いる無機フィラーの添加量は、用いるフィラーの性状で若干変動するが、樹脂組成物中の樹脂形成成分100重量部に対して、0.01~5重量部の範囲である。0.01重量部以下では、補強効果が弱く、5重量部以上では、却って樹脂組成物の信頼性等の特性が低下する。本発明においては、用いるフィラーの平均粒子径が小さいことから、添加量が比較的微量でも効果が得られる。上記添加量の中でも、0.1~1重量部の範囲が好ましい。

【0027】上記したシリカゾルを用いる場合、有機溶媒に分散されたものを用いることができるが、分散媒としては、メタノール、エチレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノn-プロピルエーテル、メチルエチルケトン、イソプロパノール、ブチルアセテート等が挙げられる。分散媒は特に制限なく用いることができるが、フィラーを樹脂に分散させた場合の分散性等を指標として選択するのがよい。

【0028】更に、本発明で使用する光重合開始剤若し

12

くは増感剤、すなわち(C)成分については、(A)成分ばかりでなく、必要に応じて配合される光重合性の(メタ)アクリルモノマーや(メタ)アクリルオリゴマーの光重合開始剤として用いられるものであるが、このような目的で使用される(C)成分としては、公知の光重合開始剤、例えばミヒラーズケトン等のラジカル発生型のものや、トリアリールスルフォニウム塩、ジアリールヨウドニウム塩等のカチオン発生型等の光重合開始剤を配合することができ、これらは単独でもよいし、また、2種類以上を併用することもできる。なお、(C)成分は熱重合可能な樹脂組成物である場合は、必ずしも必要ではないが、感光、現像等によりパターンを形成させる場合は、重要である。

【0029】また、このような光重合開始剤を配合する場合には、例えばN,N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N,N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、トリエタノールアミン、トリエチルアミン等のような公知の光増感剤と組み合わせて用いることができ、その際にこれらの光増感剤は単独用いることができるほか、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。この光重合開始剤又は増感剤の使用量は、樹脂形成成分100重量部に対し、合計で0~10重量部、好ましくは1~5重量部の範囲で配合するのがよい。10重量部を超えると吸光割合が大きくなり、光が下部まで浸透しなくなる虞がある。また、(A)成分を使用する場合は、(A)成分100重量部に対し、0.01~10重量部、好ましくは1~5重量部の範囲で配合するのがよい。

【0030】また、本発明の光又は熱硬化樹脂組成物には、上記の必須成分と共に必要に応じて、エポキシ樹脂硬化促進剤、重合禁止剤、可塑剤、レベリング剤、消泡剤等の添加剤を配合することができる。エポキシ樹脂硬化促進剤としては、例えばアミン化合物類、イミダゾール化合物、カルボン酸類、フェノール類、第4級アンモニウム塩類又はメチロール基含有化合物类等が挙げられる。熱重合禁止剤としては、例えばハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、フェノチアジン等が挙げられる。可塑剤としては、例えばジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、トリクレジル等が挙げられる。消泡剤、レベリング剤としては、例えばシリコン系、フッ素系、アクリル系の化合物等が挙げられる。

【0031】更に、本発明の光又は熱硬化樹脂組成物には、必要に応じて溶剤を配合してその粘度を調整することもできる。溶剤としては、上記マトリックス樹脂成分を溶解し、かつ、マトリックス樹脂成分の樹脂及び添加剤と反応しないものである必要があり、これらの条件を満たせば特に制限されるものではない。本発明の光又は熱硬化樹脂組成物は、溶媒を除いて樹脂形成成分が99~80重量%、フィラーが0.01~5重量%、開始

剤、その他の添加剤が0.1～20重量%の範囲がよく、溶媒は所望の粘度となるように配合される。更に、本発明の光又は熱硬化樹脂組成物は、ドライフィルムのような形として使用することも可能である。

【0032】硬化樹脂層表面への導体層形成法は特に限定されないが、例えば樹脂組成物をスピンコート、カーテンコート等基板上に塗布し、乾燥、露光、現像により、回路を形成したのち、熱硬化する。硬化樹脂層表面は、必要ならバフによる平坦化処理を行い、次いで、公知のドライメッキプロセスを適用することができる。次いで、公知の電解銅メッキを施し、導体層を形成する。また、本発明の光又は熱硬化樹脂組成物は配線板表面の保護膜、配線板に搭載されるチップ等の保護用の絶縁樹脂層としても使用される。

【0033】

【実施例】実施例1～3

〔樹脂組成物の調製〕一般式(1)及び(2)において、Xがフルオレンである化合物を樹脂(A)として使*

〔配合割合〕

樹脂A	30重量部(60g)
テトラメチルビフェニルエポキシ樹脂	6重量部(12g)
多官能アクリレート	13重量部(26g)
増感剤(ミヒラーケトン)	0.04重量部(0.08g)
光重合開始剤	1重量部(2g)
溶媒	50重量部(100g)

【0035】実施例4

上記光又は熱硬化性樹脂組成物(無機フィラーを除く)200gに、無機フィラーとして日産化学工業社製オルガノシリカゾルEG-ST-ZL(シリカ含有量20%、粒子径70nm)を、樹脂形成成分98重量部に対し、無機フィラー量が0.5重量部となるように加えて光又は熱硬化性樹脂組成物を得た。

【0036】比較例1

上記光又は熱硬化性樹脂組成物から無機フィラーを除いた光又は熱硬化性樹脂組成物を比較例1とした。

【0037】比較例2

無機フィラー(NPC-ST)の配合量を、樹脂形成成分98重量部に対し、10重量部としたこと以外は実施例1と同様にした。

【0038】比較例3

無機フィラー(NPC-ST)の配合量を、樹脂形成成分98重量部に対し、20重量部としたこと以外は実施例1と同様にした。

【0039】比較例4

フィラーとして、平均粒子系2 μ mのフィラー(綜研化学社製ポリメチルメタクリレートフィラーMX-180)を、樹脂形成成分98重量部に対し0.5重量部配合した以外は実施例1と同様にした。

【0040】評価基板調製条件を次に示す。市販の両面銅張りFR-4基板(日立化成工業株式会社製MCL-※50

*用し、下記に示す添加物を下記の配合割合で室温にて混合、分散させ、無機フィラー配合量の異なる樹脂固形分約50重量%及び23℃での粘度約200c.p.の実施例1～3の光又は熱硬化性樹脂組成物を得た。ここで、無機フィラーとして、粒子径10～20nmのシリカゾル(日産化学工業社製オルガノシリカゾルNPC-ST:シリカ含有量30%)を使用し、その配合量は、樹脂形成成分98重量部に対し、実施例1において0.25重量部(0.83g)、実施例2において0.5重量部、実施例3において0.75重量部(2.50g)となるようにした。なお、テトラメチルビフェニルエポキシ樹脂としては、油化シェル社製エビコートYX4000を、多官能アクリレートとしては、日本化薬社製TMPTAを、光重合開始剤としては、チバガイギー社製イルガキュア651を、溶媒としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)を使用した。

【0034】

※E-67、銅配線厚み18 μ m)を用い、ダンベル形状のパターンが1350 \times 4個描かれた評価用パターンを作成し、株式会社荏原電産ネオブラウンプロセスにより銅表面を粗化し、評価基板を得た。

【0041】評価基板上に上記光又は熱硬化性樹脂組成物をスピンコート法で20 μ m厚に塗布した。次いで、110℃で10分間乾燥したのち、500Wの高圧水銀ランプを用いて200mj/cm²(i-線)となるように露光して光硬化させ、これを新日鐵化学株式会社製現像液V-2590Dを用いて現像したのち、空気雰囲気下に180℃、90分の条件でポストキュアして硬化させ、硬化膜を得た。

【0042】信頼性評価法

以下の条件で、冷熱衝撃試験を実施し、信頼性とした。上記条件で作成した評価用基板を用い、タバイ・エスベック株式会社製冷熱衝撃試験機TSB-1Lを用い、-65℃～125℃(さらし時間各5分)250サイクルの液相浸漬試験を行い、各基板上に発生したクラック発生率を比較した。

信頼性=[1-(クラック発生数/全パターン数)] \times 100(%)

【0043】解像度評価法

膜厚20 μ mで回路形成可能な最小ライン/スペース線幅として、評価した。

耐熱性評価法

公知の動的粘弾性法を用いてガラス転移温度 (T_g 点) * 【0044】
を測定した。実施例及び比較例の評価結果を表1に示 【表1】

す。

*

項目	無機フィラー含有量	フィラー粒子径 (nm)	信頼性	解像度	T _g 点
単位	重量部	nm	%	μm	℃
実施例1	0.25	10~20	100	20	200
実施例2	0.5	10~20	100	20	200
実施例3	0.75	10~20	95	20	200
実施例4	0.5	70	95	20	200
比較例1	0	—	20	20	200
比較例2	10	10~20	70	20	200
比較例3	20	10~20	0	20	200
比較例4	0.5	2000	0	20	200

【0045】上記実施例1~4及び比較例1~4の結果から明らかなように、微細な無機フィラーを少量分散させたものは、耐クラック性に優れる。また、高ガラス転移温度 (T_g)、高解像度を併せ持つ優れた熱又は光硬化性樹脂組成物が得られる。

【0046】

【発明の効果】本発明の熱又は光硬化性樹脂組成物は、※20

※クラックの発生が少ない信頼性の高い樹脂硬化物を与える。また、使用する樹脂を選択すると、高いガラス転移温度による耐熱性、微細加工性を有するものとなり、特にビルドアップ工法による半導体素子等の電子部品の周辺材料、例えば多層プリント配線基板、WL-CSP等の絶縁層を形成するための樹脂組成物として有用である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C08K 5/00		C08K 5/00	
C08L 63/00		C08L 63/00	A
63/10		63/10	
H01B 3/40		H01B 3/40	F
H05K 1/03	610	H05K 1/03	610H 610R

(72)発明者 川里 浩信
東京都品川区西五反田七丁目21番11号 新
日鐵化学株式会社内

Fターム(参考) 4J002 CD042 CD062 CD112 CD122
CD142 CD192 CD201 CH053
DJ017 EB116 EB118 ED026
ED056 EE038 EH076 EH106
EH146 EL066 EN028 EN096
EN108 EN118 ET006 EU196
EU236 EV256 EV298 EW046
FD017 FD020 FD140 GH01
GQ01 HA05
4J027 AC03 AC04 AC06 AE02 AE05
AE06 AE07 AJ02 AJ08 BA01
BA04 BA05 BA07 BA08 BA09
BA10 BA11 BA13 BA15 BA16
BA17 BA18 BA19 BA20 BA21
BA23 BA24 BA25 BA26 BA27
BA28 CA10 CA18 CA36 CB01
CB10 CC02 CC05 CD08
4J036 AB01 AB02 AB17 AD01 AD07
AD08 AD09 AD13 AD15 AD20
AD21 AD23 AF06 AF08 AJ08
AJ14 AJ24 CA19 CA21 DA01
DB02 DB05 DB14 DC02 DC40
EA01 EA02 EA04 EA09 FA05
GA21 HA02 JA01 JA08 KA01
5E346 AA12 CC09 EE31 HH18
5G305 AA06 AA11 AB16 AB24 AB36
BA09 CA07 CA15 CA51 CC02
CD01 CD08 CD20